

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/002748 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B41M 5/30, 5/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008235

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 27 日 (27.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-188548 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002) JP

特願2002-255188 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP

特願2002-255193 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP

特願2002-286841 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP

内 Tokyo (JP). 続 雄 司 (TSUZUKI, Yuji) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP). 濱田 薫 (HAMADA, Kaoru) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP). 伊達 隆 (DATE, Takashi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目 19 番 14 号 邦楽ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 補正書・説明書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1-4-1 Tokyo (JP).

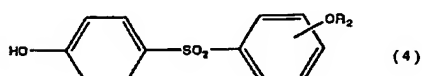
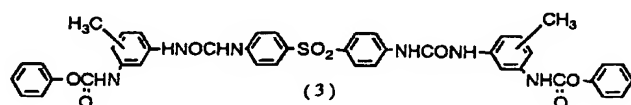
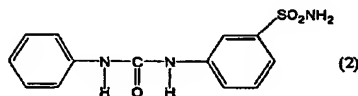
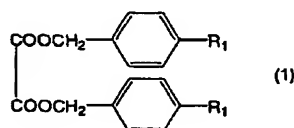
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 夏井 純平 (NATSUI, Junpei) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 感熱記録体

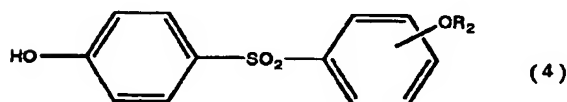
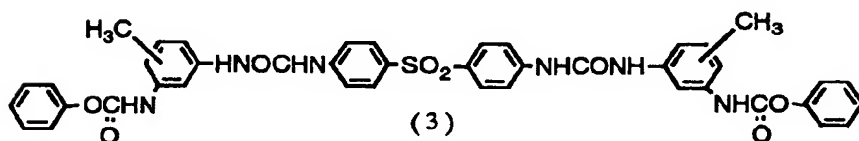
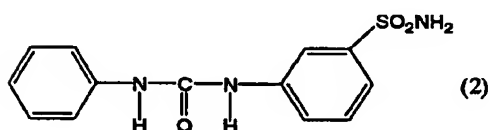
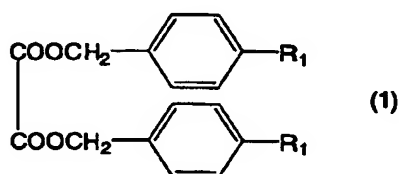


(57) Abstract: Provided is a thermal recoding medium which exhibits high recording sensitivity, high heat resistance of non-image areas, and excellent storage stability of images. The recording medium contains in the thermal recording layer a sensitizer consisting of a compound represented by the general formula (1) and a stabilizer consisting of at least one member selected from among 3-[[[(phenylamino)carbonyl]amino]benzenesulfonamide of the formula (2), the urea-urethane compound of the formula (3), and copolymers of glycidyl methacrylate and vinyl monomers (having average molecular weights of 9000 to 11000, epoxy equivalents of 300 to 600, and melting points of 110°C or below). Compounds represented by the general formula (4) are preferably used as the developer. (1) (2) (3) (4) [wherein R<sub>1</sub> is hydrogen, halogeno, alkyl, or alkoxy; and R<sub>2</sub> is alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alkoxy, phenyl, or hydrogen.]

[続葉有]

## (57) 要約:

高い記録感度と地色部の耐熱性を有し、かつ画像保存安定性に優れた感熱記録体の提供であり、このために、感熱記録層が増感剤として下記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ安定剤として下記一般式(2)で表される3-[(フェニルアミノ)カルボニル]アミノ}ベンゼンスルホンアミド、下記一般式(3)で表されるウレアウレタン化合物、グリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物(平均分子量9000~11000、エポキシ当量300~600、融点110℃以下)から選ばれる少なくとも1種のものを含む感熱記録体とする。顕色剤としては、下記一般式(4)で表される化合物が好ましい。



(式中、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシル基を表し、 $R_2$ は炭素数1~4のアルキル基、アルコキシル基、フェニル基或いは水素原子を表す。)

## 明 細 書

### 感熱記録体

#### 技術分野

本発明は、塩基性無色染料と有機顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

#### 背景技術

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、従来ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用され、近年はラベル、チケット、伝票類などその用途も多角的に拡大している。

しかし、使用用途の広がりに伴って、熱や水、湿度、光等の自然環境や、手で取り扱う際の体脂、油、皮製財布等に入れた場合の可塑剤、あるいは溶剤等に対する発色画像の保存安定性および良好な地色が求められるなど、感熱記録体は様々な品質要求に応えなければならない。

例えば、画像部の保存安定性については、シュウ酸ベンジルエステル系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、およびエポキシ基を有する化合物を用いることにより、耐可塑剤性等を向上させることが知られている（特許文

献 1 参照。 )。

( 特許文献 1 )

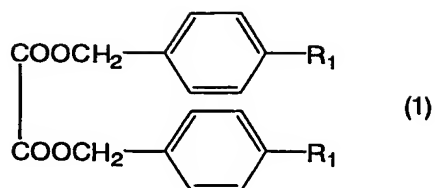
特開平 4 - 1 6 4 6 8 5 号公報 ( 特許請求の範囲 )

さらに近年は、宝くじや競馬等の車馬券として使用されることが増えている。これらの用途においては、1 枚の感熱記録紙が高額の金券になる可能性があり、また 2 ヶ月から 1 年など長期にわたる有効期間の間は、どのような状況にさらされても印字が読めなくなったり消えたりしない信頼性が求められる。特に、身近な生活の場に置かれることも多いため、例えば、車のダッシュボード上など高温雰囲気下に置かれ地色が発色してしまったり、誤って水お湯をこぼす、あるいは雨に濡れるなど水に浸漬された場合でも、判読できる高い安定性が重要である。

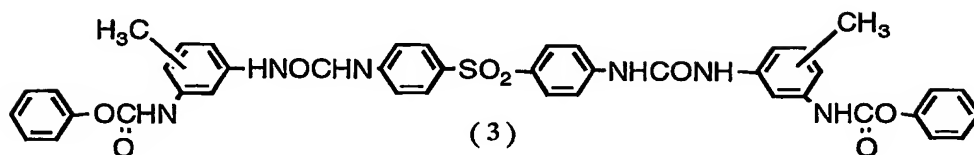
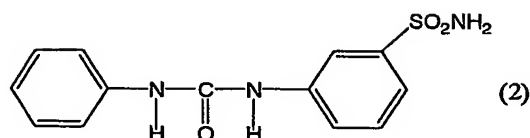
そこで、本発明は、記録感度が高く、上記のような地色部の耐熱性および画像部の保存安定性が良好な感熱記録体を提供することを目的とする。

## 発明の開示

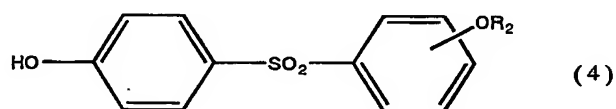
本発明は、支持体上に、無色ないし淡色の塩基性無色染料と有機顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層が増感剤として下記一般式 ( 1 ) で表される少なくとも 1 種の化合物を含有し、かつ安定剤として下記式 ( 2 ) で表される 3 - { [ ( フェニルアミノ ) カルボニル ] アミノ } ベンゼンスルホンアミド、下記一般式 ( 3 ) で表されるウレアウレタン化合物、グリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物 ( 平均分子量 9 0 0 0 ~ 1 1 0 0 0 、エポキシ当量 3 0 0 ~ 6 0 0 、融点 1 1 0 °C 以下 ) から選ばれる少なくとも 1 種のものを含有することを特徴とする感熱記録体に関する。



(式中、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシル基を表す。)



また、本発明の感熱記録体においては、顕色剤として下記一般式(4)で表される少なくとも1種の化合物を含有することが望ましい。



(式中、 $R_2$ は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシル基、フェニル基或いは水素原子を表す。)

発明を実施するための最良の形態

一般に感熱記録体は、無色ないし淡色の塩基性染料と顕色剤とをバインダ

一と共に各々分散し、必要に応じて増感剤や填料、紫外線吸収剤、耐水化剤及び消泡剤等の助剤を添加して塗料を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥することによって製造される。

本発明においては、前記一般式（１）で表される化合物を増感剤として使用することにより、十分な記録感度と耐熱性を併せ持った感熱記録体を得ることが出来る。一般式（１）中、 $R_1$ は水素原子、塩素、臭素等のハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシル基を表し、アルキル基、アルコキシル基は炭素数１～４程度が好ましい。

一般式（１）で表される化合物の具体例としては、蓚酸ジベンジルエステル、蓚酸ージ（*p*-クロロベンジル）エステル、蓚酸ージ（*p*-メチルベンジル）エステル、蓚酸ージ（*p*-メトキシベンジル）エステル等が挙げられ、中でも蓚酸ージ（*p*-クロロベンジル）エステルが好ましい。

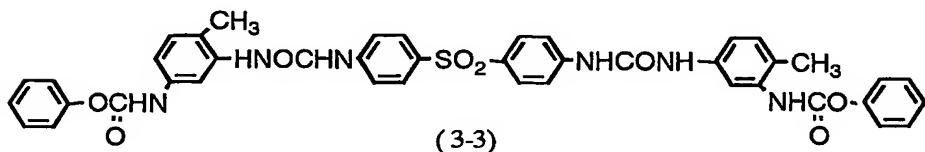
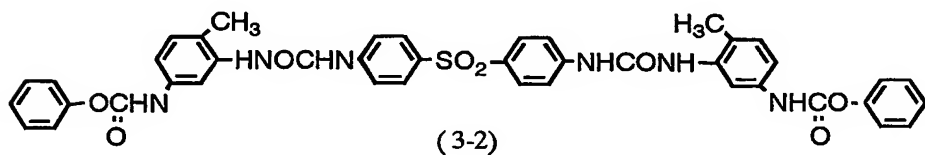
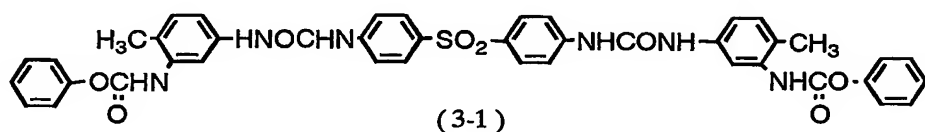
また、一般式（１）で表される化合物の含有量は、顕色剤に対して少なすぎると十分な記録感度が得られず、多すぎると耐熱性に支障がでる。本発明では、一般式（１）で表される化合物は顕色剤１部に対して、０．１～１．５部の割合で使用することが望ましい。

本発明において優れた作用効果が得られる理由は明らかではないが、次のように考えられる。一般に、増感剤を添加すると耐熱地色が悪化する傾向があるが、本発明で用いられる一般式（１）の化合物は、他の増感剤に比べてその発色感度曲線がシャープであり、低いエネルギーあるいは温度領域では容易に発色が立ち上がらないが、印字に通常使用される領域では急激に強い発色を示す。そのため、十分な記録濃度が得られるとともに、印字エネルギーよりも低い８０℃程度の温度条件下では、地色部の発色が起こることがなく、良好な耐熱性が得られると推察される。さらに、一般式（１）の増感剤は水に対する溶解性が低く、塩基性染料と顕色剤その他の成分から形成される発色体の安定性も高いゆえに、水や可塑剤等に対する耐性が向上するもの

と推察される。

また、本発明においては式(2)で表される3-[(フェニルアミノ)カルボニル]アミノ}ベンゼンスルホンアミド、一般式(3)で表されるウレアウレタン化合物、グリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物(平均分子量9000~11000、エポキシ当量300~600、融点110℃以下)から選ばれる少なくとも1種のことを安定剤として使用することにより、一般式(1)の化合物とともに用いた場合に耐熱性や耐水性を低下させることなく、記録画像の可塑剤等に対する保存性を向上させることができる。これらの安定剤の含有量は、顕色剤に対して少なすぎると十分な画像保存性が得られず、多すぎると記録感度を低下させてしまう。本発明では、安定剤を顕色剤1部に対して0.1~1部の割合で使用する事が望ましい。

一般式(3)で表される化合物としては、具体的に以下に例示することができる。

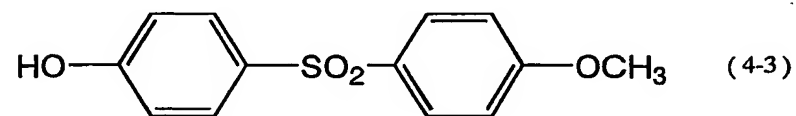
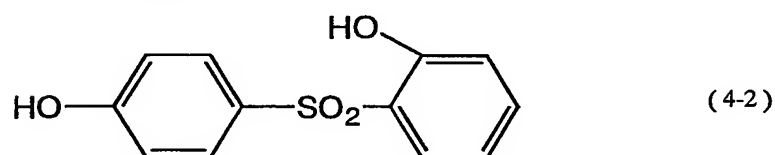
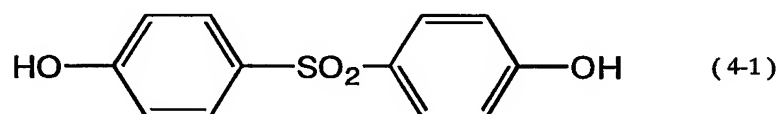


また、グリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物(平均分

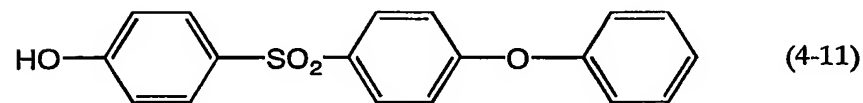
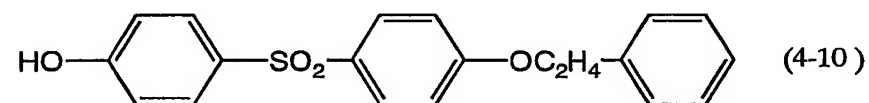
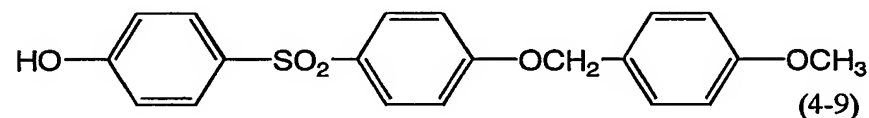
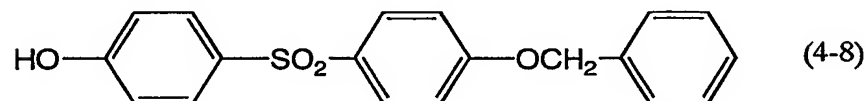
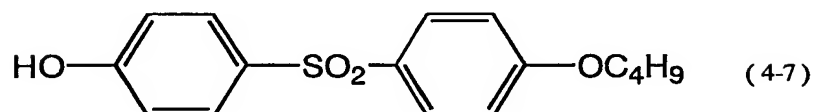
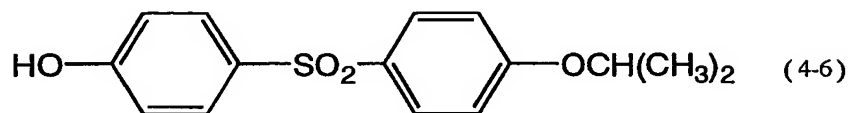
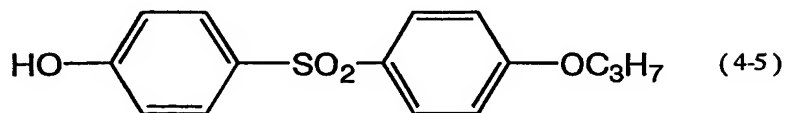
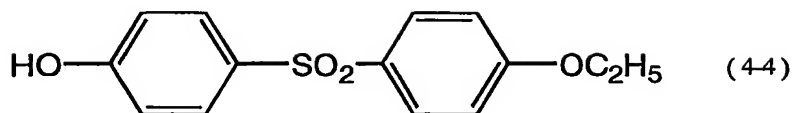
子量 9000～11000、エポキシ当量 300～600、融点 110℃以下)において、ビニルモノマーとはビニル重合体を構成するモノマーであり、メチレン、エチレン、プロピレン等が挙げられる。本発明で用いられるこのような共重合体としては、例えばナガセ化成工業製商品名NER-064として入手可能である。

本発明の感熱記録体において、有機顕色剤としては、感熱記録分野で従来公知のものを使用すればよいが、特に、前記一般式(4)で表される化合物は、地色部の良好な耐熱性を与え好ましく用いられる。この場合、従来公知の顕色剤との併用は、耐熱性を低下させる傾向があり避けた方がよい。

一般式(4)において、 $R_2$ は顕色効果を阻害しないような置換基であればよく、このような置換基としては炭素数1～4のアルキル基、アルコキシル基、フェニル基或いは水素原子等が挙げられる。一般式(4)で表される化合物を具体的に例示すると以下に示す(4-1)～(4-11)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも(4-1)、(4-2)または(4-6)で表される化合物が好ましい。







本発明の感熱記録体に使用する無色ないし淡色の塩基性染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料（染料前駆体）の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

## &lt;トリフェニルメタン系ロイコ染料&gt;

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド

[別名クリスタルバイオレットラクトン]

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド

[別名マラカイトグリーンラクトン]

## &lt;フルオラン系ロイコ染料&gt;

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ) フルオラン

3-n-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

## &lt;ジビニル系ロイコ染料&gt;

3, 3-ビス-〔2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラブロモフタリド

3, 3-ビス-〔2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

3, 3-ビス-〔1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラブロモフタリド

3, 3-ビス-〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-7-(3'-ニトロ)アニリノラクタム

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-7-(4'-ニトロ)アニリノラクタム

1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-2, 2-ジニトリルエタン

1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-2-β-ナフトイルエタン

1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-2, 2-ジアセチルエタン

ビスー〔2, 2, 2', 2'-テトラキスー(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル〕-メチルマロン酸ジメチルエステル

本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、4, 4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、1, 2-ジフェノキシエチレン、ビス〔2-(4-メトキシフェノキシ)エチル〕エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、o-キシレン-ビス-(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニルを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用するバインダーとしては、重合度が200~1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体並びにエチルセルロール、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ

アクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチルラールポリスチロースおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水又は他の媒体中に乳化又はペースト状に分散した状態で使用し、要求品質に応じて併用することも出来る。

本発明で使用する填料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機充填剤などが挙げられる。このほかに脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

本発明の感熱記録体に使用する顕色剤及び染料の量、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、顕色剤1部に対して、塩基性無色染料0.1～2部、填料0.5～4部を使用し、バインダーは全固形分中5～25%が適当である。

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチック等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。さらに、保存性を高める目的で高分子物質等のオーバーコート層を感熱発色層上に設けることもできる。前述の有機顕色剤、塩基性無色染料並びに必要なに応じて添加する材料はボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。さらに、発色感度を高める目的で填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱層下に設けることもできる。また、原紙裏面からの水や油

などの浸透を防ぐ目的で高分子物質等のバックコート層を設けても良い。

## 実施例

以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び％は、特に断らない限り、それぞれ重量部及び重量％を表す。

### 実施例 1

下記配合の顕色剤の分散液（A液）、塩基性無色染料分散液（B液）と増感剤分散液（C液）及び安定剤分散液（D液）をそれぞれ別にサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

#### A液（顕色剤分散液）

化合物（4-2）	6.0部
10％ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

#### B液（塩基性無色染料分散液）

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン（ODB-2）	2.0部
10％ポリビニルアルコール水溶液	4.6部
水	2.6部

#### C液（増感剤分散液）

蔞酸-ジ（p-クロロベンジル）エステル	6.0部
10％ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

#### D液（安定剤分散液）

3- {[（フェニルアミノ）カルボニル}アミノ}ベンゼンスルホンアミド	1.0部
-------------------------------------	------

10%ポリビニルアルコール水溶液	2.3部
水	1.3部

次いで下記の割合で分散液を混合、攪拌し、塗布液を調製した。

A液（顕色剤〔化合物（4-2）〕分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料〔ODB-2〕分散液）	9.2部
C液（増感剤分散液）	36.0部
D液（安定剤分散液）	4.6部
カオリンクレー（50%分散液）	12.0部

上記各塗布液を50g/m<sup>2</sup>の基紙の片面に塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500～600秒になるように処理し、塗布量6.0g/m<sup>2</sup>の感熱記録体を得た。

#### 実施例 2

A液（顕色剤分散液）の調整において、化合物（4-2）に代えて化合物（4-1）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 実施例 3

A液（顕色剤分散液）の調整において、化合物（4-2）に代えて化合物（4-1）を用い、C液（増感剤分散液）において蓚酸-ジ-（p-クロロベンジル）エステルの代わりに蓚酸-ジ-（p-メチルベンジル）エステルを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 実施例 4

C液（増感剤分散液）において蓚酸-ジ-（p-クロロベンジル）エステルの代わりに蓚酸ジベンジル）エステルを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 実施例 5

D液（安定剤分散液）において3- {[（フェニルアミノ）カルボニル]アミノ} ベンゼンスルホンアミドの代わりに化合物(3-1)を用いた以外は、

実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 実施例 6

D 液（安定剤分散液）において 3-[(フェニルアミノ)カルボニル]アミノ}ベンゼンスルホンアミドの代わりにグリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合体（平均分子量 9000~11000、エポキシ当量 300~600、融点 110℃以下、ナガセ化成工業製 商品名 NER-064）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例 1

塗布液の調整において、増感剤分散液 C を配合しない以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例 2

塗布液の調整において、安定剤分散液 D を配合しない以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例 3

C 液（増感剤分散液）の調整において、蔞酸ージ（p-クロロベンジル）エステル（融点：117℃）に代えてパラベンジルオキシ安息香酸ベンジル（融点：118℃）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例 4

C 液（増感剤分散液）の調整において、蔞酸ージ（p-クロロベンジル）エステル（融点：117℃）に代えて飽和脂肪酸モノアミド（22%分散液、平均粒径 0.5 μm、中京油脂製；商品名 G-270）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例 5

D 液（安定剤分散液）の調整において、3-[(フェニルアミノ)カルボニル]アミノ}ベンゼンスルホンアミドに代えて 4-ベンジルオキシ-4-(2,3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 比較例 6



C液（増感剤分散液）の調整において、蔞酸－ジ（p－クロロベンジル）エステル（融点：117℃）に代えて蔞酸－ジ（p－メチルベンジル）エステルを使用し、D液（安定剤分散液）として3－{[(フェニルアミノ)カルボニル]アミノ}ベンゼンスルホンアミドに代えて4－ベンジロキシ－4－（2，3－エポキシ－2－メチルプロポキシ）ジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### ＜感熱記録体の評価＞

作成した感熱記録体について、MARKPOINT社製感熱プリンター（ROHN社製サーマルヘッド、KM2004-A3を装着）を用い印加エネルギー0.096mj/dotで印字し、得られた画像及び地色をマクベス濃度計（RD-914）を用いて測定した。尚、測定に際してマクベス濃度計のフィルターは、フィルターを使用した。得られた印字サンプルに関して耐熱性、耐可塑剤性、耐水性試験を行った。各試験方は以下の通りである。

耐熱性試験：得られた印字サンプルを80℃、Dryの高温雰囲気下、24時間放置し、地色部をマクベス濃度計を用いて評価した。

耐可塑剤性試験：紙管に塩ビラップ（三井東圧製ハイラップKMA）を1重に巻き付け、この上に印字サンプル（0.219mj/dotで印字）を記録面を表にして貼り付け、更にこの上に塩ビラップを3重に巻き付けたものを40℃、24時間放置した後、記録部のマクベス濃度を測定することによって行った。

耐水性試験：得られた印字サンプルを水に24時間浸漬し、風乾した後に印字部のマクベス濃度を測定することによって行った。

得られた結果を表1に示す。

表1

実施例	記録 感度	地色 濃度	地色部 耐熱地色	画像部	
				耐可塑剤性	耐水性
1	1.38	0.05	0.09	0.80	1.35
2	1.35	0.05	0.09	0.82	1.31
3	1.39	0.05	0.10	0.89	1.33
4	1.38	0.05	0.09	0.83	1.35
5	1.36	0.05	0.11	0.98	1.35
6	1.35	0.05	0.10	0.88	1.33
比較例					
1	0.43	0.05	0.07	0.20	0.39
2	1.31	0.05	0.09	0.20	1.29
3	1.35	0.05	0.10	0.72	0.35
4	1.39	0.05	0.15	0.65	0.65
5	1.32	0.05	0.25	0.75	1.27
6	1.31	0.05	0.23	0.79	1.19

更に評価試験として印字サンプルを90℃の熱湯に5秒間どぶ漬けした後、画像部及び地色部及びをマクベス濃度計を用いて測定した。尚、測定に際しては前述と同様にマクベス濃度計フィルターを使用した。

得られた結果を表2に示した。

表2

実施例	耐温水画像／地色	画像残存率	差
1	1.43/0.09	103.6	1.34
2	1.32/0.09	97.8	1.23
3	1.35/0.15	97.1	1.20
4	1.33/0.16	96.4	1.17
5	1.32/0.30	97.1	1.02
6	1.23/0.42	91.1	0.81
比較例			
1	0.22/0.07	51.2	0.15
2	0.79/0.38	60.3	0.41
3	0.33/0.24	24.4	0.09
4	0.54/0.34	38.8	0.20
5	1.23/0.72	93.2	0.51
6	1.25/0.68	95.4	0.57

画像残存率は、次式によりもとめた。

$$\text{残存率 (\%)} = (\text{試験後のマクベス濃度} \div \text{試験前のマクベス濃度}) \times 100$$

また、地色 0.5 以上、また画像部と地色部との差が 0.5 以下であると、コントラストに劣り判読困難である。

#### <評価結果>

本発明の実施例 1～6 は、十分な記録感度、優れた地色の耐熱性、および画像の耐可塑剤性、耐水性が得られている。これに対して、一般式 (1) の増感剤を使用していない比較例 1、式 (2) の安定剤を使用していない比較例 2、本発明とは異なる増感剤を使用する比較例 3、4 および本発明とは異なる安定剤を使用する比較例 5、6 は、いずれも本発明に比べて品質性能のバランスに劣るものであった。

更に、詳述すると、比較例 1 は本発明で使用する安定剤である 3-[(フェニルアミノ)カルボニル]アミノ}ベンゼンスルホンアミド(以下、単に S U と略称)を単独使用し、増感剤を使用しない場合であって、この場合は耐温水地色および耐熱地色はよいが、耐水性は不十分であり、耐温水画像および耐可塑剤性は悪い。比較例 2 は増感剤として蔞酸-ジ(p-クロロベンジル)エステル(以下、単に H S と略称)を使用し、安定剤を使用しない場合であって、この場合は、耐水性は良く、耐温水性については画像、地色共に悪く、耐可塑剤性も悪い。比較例 3 及び 4 は本発明で使用する安定剤である S U と公知の増感剤を使用した場合(比較例 3 は p-ベンジルオキシ安息香酸、比較例 4 は前述の飽和脂肪酸モノアミド)であって、この場合は、耐水性、耐温水画像は悪く、耐温水地色も悪い。そして、耐熱地色は不十分である。比較例 5 及び 6 は、安定剤として 4-ベンジルオキシ-4-(2,3-エポキシ-2-メチルプロキシ)ジフェニルスルホンを使用し、本発明で使用する増感剤である蔞酸-ジ(p-クロロベンジル)エステル又は蔞酸-ジ(p-メチルベンジル)エステルを使用した場合であって、この場合は耐水性が低下し、耐温水地色は悪い。

以上の結果を表としてまとめると、表 3 の通りである。

表 3

増感剤	安定剤	記録 感度	耐水	耐温水 画像／地色	地色	耐熱 地色	耐可 塑剤
	SU	×	×	× / ○	○	○	×
HS		○	○	× / ×	○	△	×
HS +	SU	○	○	○ / ○	○	○	○
X +	SU	○	×	× / ×	○	△	△
HS +	Y	○	△	△ / ×	○	×	△

表中X、Yは本発明で規定する以外の公知の増感剤及び安定剤を意味する。  
表3より次のことが結論付けられる。

HSは、耐水性が良好だが、他の安定剤を使うと低下する。SUは、耐水性が悪いが、HSの耐水性を阻害しない。

HSとSUは、ともに耐温水画像が悪いが、両者を組み合わせると耐温水画像が向上する。そして、この耐温水画像の向上は、SUと他の増感剤との組み合わせ、又は、HSと他の安定剤との組み合わせでは不十分又は得られない。

また、HSは耐熱地色が不十分で、SUは良好であり、HSはSUと組み合わせたときのみ耐熱地色が向上する。SUは他の増感剤と組み合わせると、耐熱地色が低下してしまう。

さらに、両者を組み合わせると、耐可塑剤性が向上する。それぞれ他の物質と組み合せたときは、これ程の向上効果は得られない。

以上一般式(1)で表される増感剤と式(2)で表される安定剤との関係から詳述したが、安定剤として一般式(3)で表されるウレアウレタン化合物を用いた実施例5、及びグリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物を用いた実施例6については、例えば耐温水性に関し、一般式(1)で表される増感剤と共に用いた場合に式(2)で表される安定剤ほどの高い向上効果は示さないが、一般式(1)で表される増感剤と他の安定剤を用い

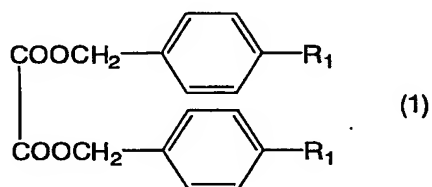
た比較例 5 に比べると、判読可能な程度に良好である。

#### 産業上の利用可能性

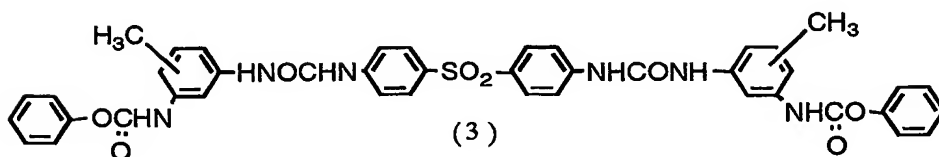
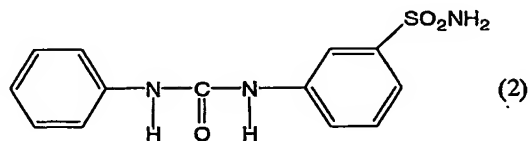
本発明の感熱記録体は、高い記録感度、地色の耐熱性が良好であるとともに、保護層を設けなくとも、可塑剤や水、お湯などに対して優れた画像安定性を有しており、極めて実用性が高い。

## 請求の範囲

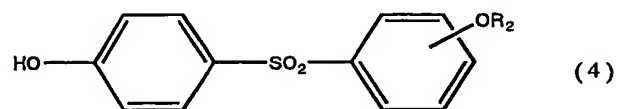
1. 支持体上に、無色ないし淡色の塩基性無色染料と有機顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層が増感剤として下記一般式(1)で表される少なくとも1種の化合物を含有し、かつ安定剤として下記式(2)で表される3-[(フェニルアミノ)カルボニル]アミノ}ベンゼンスルホンアミド、下記一般式(3)で表されるウレアウレタン化合物、グリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物(平均分子量9000~11000、エポキシ当量300~600、融点110℃以下)から選ばれる少なくとも1種のものを含有することを特徴とする感熱記録体。



(式中、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシル基を表す。)



2. 該顕色剤として、下記一般式（４）で表される少なくとも１種の化合物を含有する請求項１記載の感熱記録体。

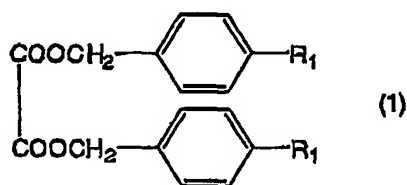


（式中、 $R_2$ は炭素数１～４のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基或いは水素原子を表す。）

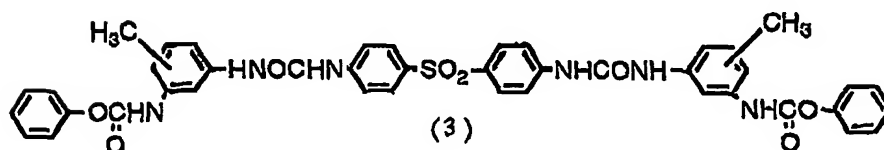
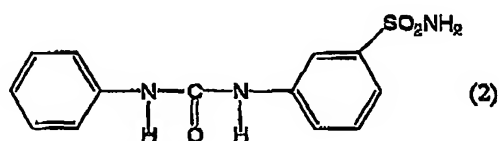
## 補正書の請求の範囲

[2003年12月5日(05.12.03)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1は補正された。他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. 支持体上に、無色ないし淡色の塩基性無色染料と有機顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層が増感剤として下記一般式(1)で表される少なくとも1種の化合物を含有し、かつ安定剤として下記式(2)で表される3- {[ (フェニルアミノ) カルボニル] アミノ} ベンゼンスルホンアミド、下記一般式(3)で表されるウレアウレタン化合物から選ばれる少なくとも1種のものを含むことを特徴とする感熱記録体。



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシル基を表す。)





## 条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、塩基性無色染料と有機顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層が増感剤として一般式(1)で表される蔞酸エステル系化合物を含有し、安定剤として式(2)で表される3- {[フェニルアミノ]カルボニル}ベンゼンスルホンアミド、一般式(3)で表されるウレアウレタン化合物から選ばれる少なくとも1種のものを含む感熱記録体である。出願当初の請求の範囲第1項には、これらの安定剤のほかに、安定剤として、グリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物が記載されていたが、国際調査報告書における引用例(JP 6-155910 A)にこのグリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物が記載されていたので、グリシジルメタクリレートとビニルモノマーとの共重合物を削除したものである。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/08235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/30, B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/30, B41M5/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-155910 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 03 June, 1994 (03.06.94), Full text (Family: none)	1, 2
X	US 5733843 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 31 March, 1998 (31.03.98), Claims; Par. No. [0018] & JP 8-295078 A	1, 2
X	JP 2002-178646 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 September, 2003 (19.09.03)	Date of mailing of the international search report 07 October, 2003 (07.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08235

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-293966 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Full text (Family: none)	1,2
A	JP 2876586 B2 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Full text (Family: none)	1,2
A	JP 2002-79760 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Full text (Family: none)	1,2
A	EP 1092553 A1 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 18 April, 2001 (18.04.01), Full text & JP 2000-335113 A	1,2

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/30, B41M5/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/30, B41M5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-155910 A (新王子製紙株式会社) 1994. 06. 03, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
X	US 5733843 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.) 1998. 03. 31, 特許請求の範囲, [0018] & JP 8-295078 A	1, 2
X	JP 2002-178646 A (日本製紙株式会社) 2002. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美



2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-293966 A (日本曹達株式会社) 2001. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2876586 B2 (日本製紙株式会社) 1999. 01. 22, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2002-79760 A (日本製紙株式会社) 2002. 03. 19, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	EP 1092553 A1 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.,) 2001. 04. 18, 全文 & JP 2000-335113 A	1, 2